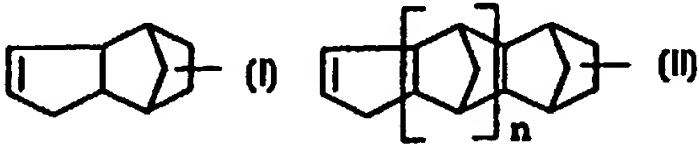


**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup>:</b> <b>C08G 65/32, 65/48, 61/04, 71/04, 69/48, 59/14, 18/83, 67/02, 63/676, 18/83</b>	<b>A2</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/25365</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Juli 1997 (17.07.97)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/05863 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 30. December 1996 (30.12.96) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 00 155.2      4. Januar 1996 (04.01.96)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BLUM, Rainer [DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, D-67069 Ludwigshafen (DE). HÄUSSLING, Lukas [DE/DE]; Wellsring 32, D-67098 Bad Dürkheim (DE). REICH, Wolfgang [DE/DE]; Wormser Strasse 14, D-67133 Maxdorf (DE). <b>(74) Anwalt:</b> GEISSLER, Bernhard; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter, Geissler & Partner, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
<b>(54) Title:</b> POLYFUNCTIONALLY REACTIVE POLYMER SUBSTANCES <b>(54) Bezeichnung:</b> POLYFUNKTIONELL REAKTIVE POLYMERE STOFFE <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to polyfunctionally reactive polymer substances containing in each molecule at least two structural units of general formulae (I) and/or (II), in which <math>n = 1-10</math>, the principal polymer chain links in the claimed substances being C-C bonds, ether bonds, urethane bonds, amide bonds, ketone bonds or combinations of these bonds. The claimed substances are suitable for use as binders for various applications.</p> <div data-bbox="1024 1515 1724 1659"></div> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Anmeldung betrifft polyfunktionell reaktive polymere Stoffe, die mindestens zweimal im Molekül Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II), wobei <math>n = 1</math> bis 10, aufweisen und deren Polymerhauptkettenverknüpfungen C-C-Bindungen, Etherbindungen, Urethanbindungen, Amidbindungen, Ketonbindungen oder Kombinationen dieser Bindungen sind. Diese Stoffe eignen sich als Bindemittel für unterschiedliche Anwendungen.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

5

---

## Polyfunktionell reaktive polymere Stoffe

---

10

Die vorliegende Erfindung betrifft polyfunktionell reaktive polymere Stoffe, die Struktureinheiten des Dihydrodicyclopentadiens und/oder dessen Oligomeren enthalten.

15

Ungesättigte Polyesterharze mit Struktureinheiten, abgeleitet von Dicyclopentadien (=DCPD) bzw. Dihydrodicyclopentadien (=DHCPD), die in der Regel gelöst in monomeren Reaktivverdünnern wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol, Allylphthalat, Acrylaten, Vinylaten, Vinylethern o.ä. verwendet werden, sind Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen

20

Bekannte monomere Verbindungen sind beispielsweise Maleinsäure-Dihydrodicyclopentadienol-monoester (CAS 56 102-16-0, 27 063-31-6, 28 347-17-3, 25 102-16-0, 27 063-31-6, 28 347-17-3, 29 725-36-8, 53 702-55-9, 56 102-16-0, 74 033-90-2, 100 429-54-7),

25

Maleinsäure-Dihydrodicyclopentadienol-diester (CAS 116 296-55-0, 151 379-31-6, 114 422-30-9),

Ester des Maleinsäure-Dihydrodicyclopentadienol-monoesters mit n-Butanol (CAS 117 205-58-0, 116 057-35-3),

30

Ethylhexanol (CAS 17 205-57-9, 116 057-34-2),

Isopropylenglykol (Diester) (CAS 78 099-70-4),

Ethylenglykol (Mono- und Diester) (CAS 78 099-70-4, 78 820-56-1),

Trimethylolpropan (Monoester) (CAS 98 312-78-8),

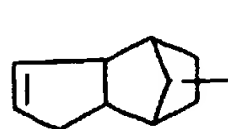
Propylenglykol (Monoester) (CAS 98 520-75-3),

35

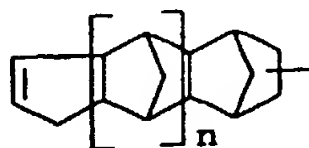
1,3-Butandiol (Monoester) (CAS 98 392-84-8),  
 Diethylenglykol (Mono- und Diester) (CAS 73 794-24-8),  
 Neopentylglykol (Monoester) (CAS 121 830-76-0).

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, neue polyfunktionell reaktive polymere Stoffe zur Verfügung zu stellen, die gegenüber dem bekannten Stand der Technik wesentliche Vorteile hinsichtlich Herstellung, Verarbeitung und Anwendungsspektrum aufweisen.
- 10 Überraschenderweise läßt sich diese Aufgabe durch polyfunktionell reaktive polymere Stoffe lösen, die Dihydrodicyclopentadien bzw. dessen Oligomere über bestimmte Brückenglieder an bestimmte Polymerhauptketten gebunden enthalten.
- 15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind polyfunktionell reaktive polymere Stoffe, die mindestens zweimal im Molekül Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II)

20



(I)



(II)

n = 1 bis 10

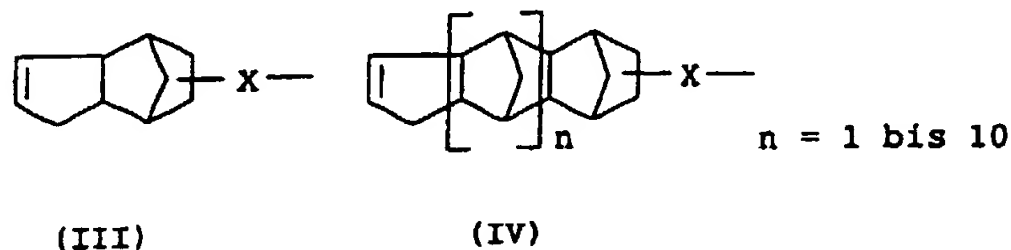
25

aufweisen und deren Polymerhauptkettenverknüpfungen C-C-Bindungen, Etherbindungen, Urethanbindungen, Amidbindungen, Ketonbindungen oder Kombinationen dieser Bindungen sind.

30

Bei diesen erfindungsgemäßen polyfunktionell reaktiven polymeren Stoffen sind die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) vorzugsweise über Brückenglieder -X- entsprechend den Formeln (III) und/oder (IV)

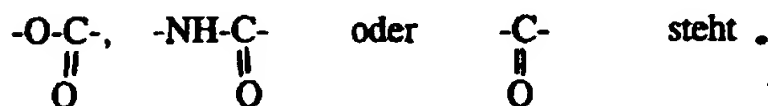
5



10

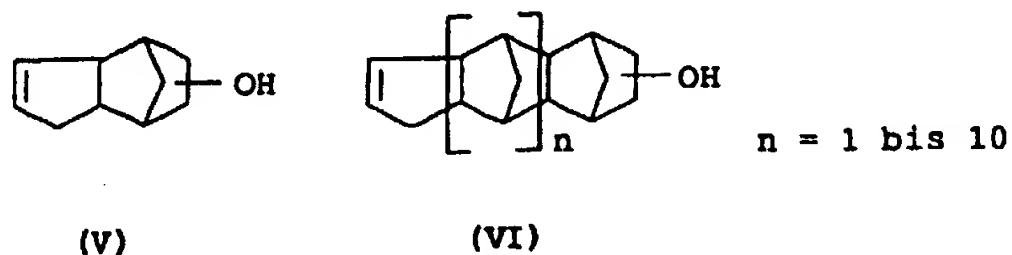
an die Polymerhauptkette gebunden, wobei -X- für Sauerstoff,

15



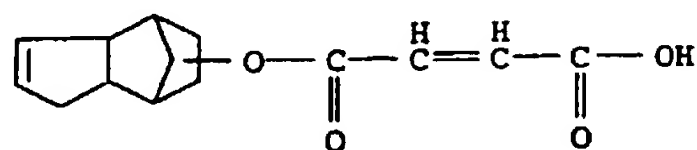
In den erfindungsgemäßen polymeren Stoffen können die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) als Umsetzungsprodukte von Verbindungen der Formeln (V) und/oder (VI)

25



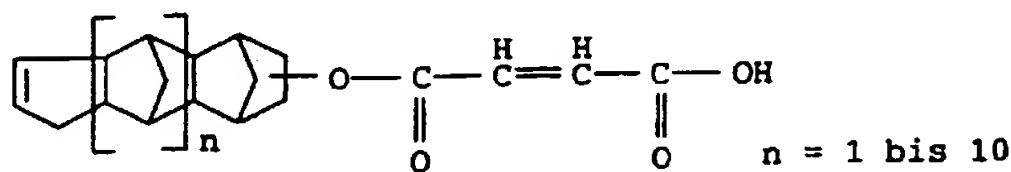
mit polymeren Stoffen, die gegenüber Hydroxylgruppen reaktive Gruppierungen tragen, in die polymeren Stoffe eingebaut sein, wobei derartige polymere Stoffe beispielsweise als Umsetzungsprodukte von Verbindungen der Formel (V) und/oder (VI) mit Polymeren, die Carboxylgruppen, Isocyanatgruppen, Epoxydgruppen oder Hydroxylgruppen aufweisen, erhältlich sind.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen polymeren Stoffe besteht auch darin, die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) als Umsetzungsprodukte von Verbindungen der Formeln (VII) und/oder (VIII)



15

(VII)



20

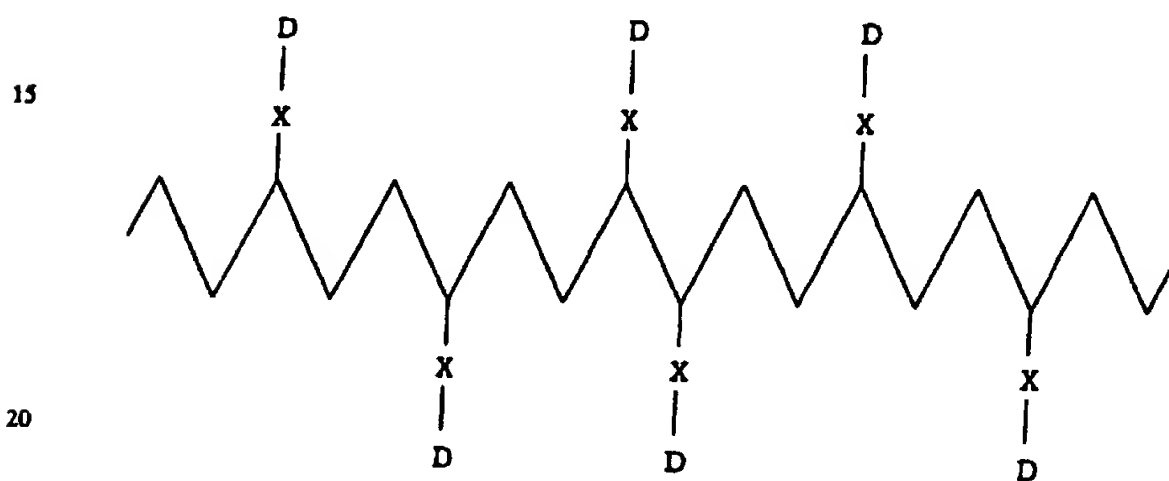
(VIII)

mit polymeren Stoffen, die gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen tragen, in die polymeren Stoffe einzubauen, wobei derartige polymere Stoffe beispielsweise erhältlich sind als Umsetzungsprodukte von Verbindungen der Formeln (VII) und/oder (VIII) mit Polymeren, die als gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen Isocyanat-, Epoxid-, Hydroxyl- und/oder Amino-

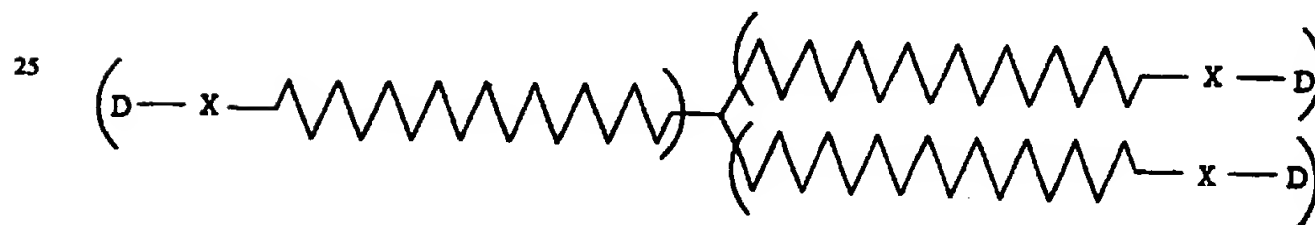
30

Die erfindungsgemäßen polyfunktionell reaktiven polymeren Stoffe weisen im allgemeinen mittlere Molekulargewichte  $M_n$  zwischen 200 und 1000000, vorzugsweise zwischen 500 und 50000 auf.

- 5 Die erfindungsgemäßen polymeren Stoffe tragen Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) und (II) abgeleitet von Dihydrodicyclopentadien (DCPD). Sie können sowohl linear als auch einfach oder mehrfach verzweigt sein und haben modellhaft die in den Formeln (IX) und (X) wiedergegebenen Strukturen, die aber auch andere Verzweigungsformen als die im folgenden gezeigten Beispiele aufweisen können, worin -X- steht für eine Brücken-
- 10 gruppe, D- für eine Struktur der Formeln (I) und/oder (II).



(IX)



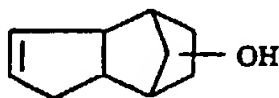
(X)

Gut zugänglich sind Stoffe bei denen -X- für eine Estergruppe steht und die  
5 durch Addition von DCPD an polyfunktionelle Polycarbonsäuren erhalten  
werden. Diese Umsetzung kann vorteilhaft in Gegenwart von Katalysatoren  
z.B. Bortrifluoridetherat durchgeführt werden.

Sehr leicht zugänglich sind die Addukte von Maleinsäureanhydrid und  
10 Wasser an DCPD der Formeln (VII) und (VIII), mit denen die erfindungs-  
gemäßen Stoffe durch Umsetzung mit carboxylreaktiven Stoffen erhältlich  
sind. Solche carboxylreaktiven Stoffe sind z.B. mono- und polyfunktionelle  
polymere Hydroxyverbindungen, Carbonsäureester von mono- und polyfunk-  
tionellen, monomeren oder polymeren Hydroxylverbindungen, mono- und  
15 polyfunktionelle, monomere oder polymere Epoxyde, hydroxyfunktionelle  
natürliche Öle und Harze, epoxydierte natürliche Öle und Harze, mono- und  
polyfunktionelle, monomere oder polymere Isocyanate, sowie mono- und  
polyfunktionelle, monomere oder polymere Amine.

20 Weiter ist Dihydrodicyclopentadienol der Formel (V) kommerziell verfügbar  
und kann zum Aufbau der erfindungsgemäßen Stoffe, durch Umsetzung mit  
Stoffen, die mit OH-Gruppen reaktiv sind, erhalten werden.

25



(V)

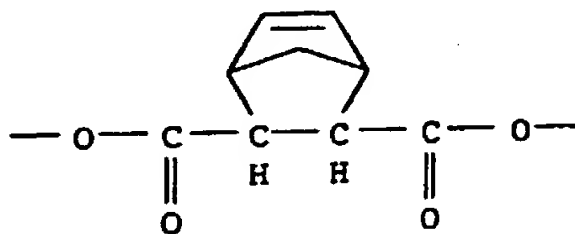
30



Solche hydroxylreaktiven Stoffe sind z.B. polyfunktionelle monomere oder polymere Carboxylverbindungen, polyfunktionelle monomere oder polymere Epoxyde, carboxylfunktionelle natürliche Öle und Harze, epoxidierte natürliche Öle und Harze, polyfunktionelle monomere oder polymere Isocyanate, polyfunktionelle monomere oder polymere Hydroxylverbindungen, polyfunktionelle, monomere oder polymere Carbonsäureester.

Enthalten die erfindungsgemäßen Stoffe ethylenische Doppelbindungen, z.B. als Maleinsäure- oder Fumarsäureester, so werden durch Pfropfung mit Cyclopentadien Endomethylenetetrahydrophthalsäurestrukturen der folgenden Formel erzeugt.

15



20

Bei allen genannten Wegen zu den erfindungsgemäßen Stoffen handelt es sich um beispielhafte, meist auch vorteilhafte Herstellmethoden. Die Erfindung beansprucht jedoch nicht nur Stoffe, die nach den aufgezeigten Methoden erhalten werden.

Ein wichtige Klasse von beanspruchten Stoffen der vorliegenden Erfindung sind die Ester von Stoffen der Formeln (VII) und (VIII) mit verzweigten Alkan-, Alken- und Alkindiolen, ethoxyliertem oder propoxyliertem Trimethylpropan, Pentaerythrit, ethoxyliertem oder propoxyliertem Pentaerythrit,

30

Glycerin, ethoxyliertem oder propoxyliertem Glycerin, Neopentylglykol, ethoxyliertem oder propoxyliertem Neopentylglykol, 2-Ethyl-2-Butyl-1,3-Propandiol, ethoxyliertem oder propoxyliertem 2-Ethyl-2-Butyl-1,3-Propandiol, mit Sorbitol, Inositol, Anhydrosorbitol und den Alkoxylierungsprodukten dieser Stoffe, die Ester innerer Ether von Polyolen wie z.B. Di-Trimethylolpropan, Di-Pentaerythrit, die Ester von ethoxylierten oder propoxylierten inneren Ethern von Polyolen wie z.B. Di-Trimethylolpropan oder Di-Pentaerythrit, Dimethylolpropionsäure, Polyethylenglykolmonoalkylethern, Polypropylenglykolmonoalkylethern, Polyethylenglykolmonoalkylestern, Polypropylenglykolmonoalkylestern, Polyester- und Polyetherpolyolen vom Typ Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd, Polytetrahydrofuran und Polycaprolacton.

Durch die Art der Alkoxyierungsmittel und den Grad der Alkoxyierung lassen sich auch Eigenschaften der Endprodukte wie z.B. Härte, Hydrophilie und Elastizität steuern. Solche polyfunktionelle Hydroxyverbindungen können auch nur z.T. mit Stoffen der Formeln (VII) und (VIII) verestert sein, wobei die restlichen Hydroxylgruppen entweder frei bleiben oder mit anderen Stoffen verestert oder verethert sein oder mit anderen, reaktiven Stoffen umgesetzt sein können, z.B. mit Isocyanaten oder Epoxyden. Hierfür kommen in Frage Polyole, die nur z.T. mit Stoffen laut Formeln (VII) und (VIII) verestert sind, wobei die anderen Hydroxylgruppen mit Stoffen, die ethylenische Doppelbindungen tragen, umgesetzt sein können. Solche Stoffe tragen dann am gleichen Molekül sowohl die Ester der Stoffe der Formeln (VII) und (VIII), als auch z.B. Allyl- und/oder Vinylether, und/oder (Meth)Acrylester. Weiter sind als Reaktionskomponenten von Bedeutung hydroxylgruppenhaltige natürliche Harze oder Öle wie z.B. Rizinusöl.

Es ist auch möglich erfindungsgemäße Stoffe herzustellen, die eine erhöhte Lichtempfindlichkeit dadurch aufweisen, daß sie im Molekül H-Akzeptor-Gruppen tragen, die z.B. eingebaut werden können über hydroxyfunktionelle

Phenonverbindungen, wie z.B. Hydroxy- oder Bishydroxy-Benzophenon durch Teilumsetzung mit Polymeren die mit Hydroxyverbindungen reaktiv sind, wie polyfunktionellen Isocyanaten. Bei diesem Beispiel können dann die Gruppen der Formeln (I) und (II) über mit Isocyanat-reaktive Dicyclopentadienver-  
5 bindungen eingeführt werden.

Eine bevorzugte und einfache Methode zur Herstellung erfindungsgemäßer Stoffe ist auch die Amidierung oder Veresterung von Stoffen laut Formeln (VII) und (VIII) mit polyfunktionellen Aminen oder polyfunktionellen Hydroxylverbindungen (Polyolen) bei höherer Temperatur ggf. in Gegenwart  
10 von Katalysatoren, wie tert. Aminen, Zinnverbindungen oder Hypophosphorsäure. Die Einführung von Gruppen der Formel (II) bzw. Formel (VIII) kann dabei auch in der Weise erfolgen, daß zunächst mit der Carbonsäure der Formel(VII) amidiert bzw. verestert wird und dabei oder danach Dicyclopentadien zugegeben wird, wobei dann Strukturen der Formel (II) bzw.  
15 Formel (VIII) entstehen. Die Amidierung oder Veresterung kann auch in Gegenwart geeigneter Schlepplösemittel zum Austrag des Wassers erfolgen. Auch weitere bekannte Methoden der präparativen Chemie zur Herstellung von Amiden oder Estern sind im Prinzip geeignet, aus Kostengründen aber  
20 meist von geringerem Interesse.

Eine wichtige Stoffklasse sind auch die Umsetzungsprodukte von Stoffen der Formel (VII) bzw. Formel (VIII) mit polyfunktionellen Epoxydverbindungen, wobei in einer ersten Stufe eine Addition an die Epoxydgruppe erfolgt und  
25 unter energischeren Bedingungen auch die bei der ersten Stufe gebildeten Hydroxylgruppen verestert werden können, so daß hochreaktive, polyfunktionelle Stoffe gebildet werden.

Zur Einführung der Strukturen der Formeln (I) bzw. (II) in Stoffe, die mit  
30 Hydroxylgruppen polyfunktionell reagieren können, sind prinzipiell die Stoffe

laut Formeln (III) und (IV) geeignet. Dihydrodicyclopentadienol ist kommerziell verfügbar aber relativ teuer. Kostengünstiger zugänglich sind die Halbester von Diolen mit Stoffen der Formel (VII) bzw. Formel (VIII), die dann mit z.B. Polyisocyanaten reagieren können.

5

Die erfindungsgemäßen polymeren Stoffe können sowohl unter energiereicher Strahlung, bevorzugt UV-Licht, als auch radikalisch bei Raumtemperatur mit bekannten Kombinationen von Peroxyden und Co-Initiatoren wie z.B. Schwermetallsalzen, sowie durch Wärme mit thermisch radikalliefernden Startern, wie Peroxyden, Azostartern oder C-C-labilen Verbindungen mit sich selbst reagieren, d.h. oligomerisieren, polymerisieren, weiterpolymerisieren oder vernetzen. Die genannten Methoden zum Reaktionsstart können auch in beliebiger Kombination verwendet werden. Bevorzugt ist die kombinierte Anwendung von thermisch erzeugten Radikalen und durch UV-Licht erzeugten Radikalen. Auch die Reaktion zu einem B-Zustand, d.h. einem teilreagierten Zustand, bei dem die Reaktion unterbrochen ist und später wieder gestartet werden kann, ist möglich.

10  
15

Eine erhebliche Beschleunigung der Härtung, bzw. Absenkung der Härtungstemperatur ist mit Metallcoinitiatoren wie Kobalt-, Mangan-, Eisen-, Nickel- oder Bleiverbindungen möglich. Weiter weisen die erfindungsgemäßen Stoffe in Gegenwart von UV-Initiatoren vom Typ der  $\alpha$ -Spalter (Norrish-Typ 1) oder der H-Donor/Akzeptor-Systeme (Norrish-Typ 2) eine hohe UV-Empfindlichkeit auf.

20  
25

Die erfindungsgemäßen Stoffe können Verwendung finden in Kombination mit ungesättigten Polyestern, in diesem Falle können sie die, bei ungesättigten Polyestern üblichen Reaktivverdünner, wie Styrol, Vinyltoluol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylester, Methacrylester, Allylester, Vinylester oder Vinylether u.a. ganz oder zum Teil ersetzen.

30

Außerdem können die erfindungsgemäßen Stoffe Verwendung finden in ungesättigten Systemen in Kombination mit polymerisierbaren Acrylaten, Methacrylaten, Allylethern, Allylestern, Polyesteracrylaten, Polyetheracrylaten, Urethanacrylaten, Epoxyacrylaten, Vinylestern oder Vinylethern.

5

Weiter können die erfindungsgemäßen Stoffe bekannten, thermisch härtenden Systemen zugesetzt werden, z.B. Einbrennlacken mit den verschiedensten Vernetzungsprinzipien, z.B. Einbrennlacken auf Basis von Aminoplastharz-kombinationen mit Alkyd-, Polyacrylat-, Polyester-, Epoxyd- oder Poly-  
10 urethanharzen. In solchen und anderen bekannten, üblicherweise lösemittelhaltigen Lacken können flüssige erfindungsgemäße Stoffe diese Lösemittel ganz oder z.T. ersetzen.

Die neuen reaktiven Stoffe können für sich allein oder in den genannten  
15 oder auch in weiteren Kombinationen Verwendung finden als Lackbinde-mittel, Überzugsmassen, zur Herstellung kompakter oder Vergußmassen, Elektroisoliermassen, tageslichthärtbarer Straßenmarkierungsfarben, Dicht- und Überzugsmittel, als Druckfarbenbindemittel, Klebemittel oder als Bindemittel für geordnete und wirre Faservliese aus organischen oder anorganischen  
20 Materialien.

Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente sind, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente.

#### 25 **Beispiel 1**

In einem Rührkolben mit Heizung und Rückflußkühler, der auf Destillation umgestellt werden kann, wurden

30    661,10 g    Dicyclopentadien    (5,0 Mol) und

490,30 g Maleinsäureanhydrid (5,0 Mol)

eingewogen. Unter einem leichten Stickstoffstrom wurde diese Mischung auf 125°C erhitzt und dann über einen Tropftrichter innerhalb einer Stunde

5

95,00 g Wasser (5,0 Mol + 5 g)

zugegeben. Es wurde bei 125°C eine Stunde nachreagieren lassen. Es bildete sich eine Monocarbonsäure der Formel (VII). Der Kolbeninhalt wurde auf 10 70°C abgekühlt. Dann wurden zugegeben

1730,00 g Ethoxylierungsprodukt aus Trimethylolpropan und  
Ethylenoxyd mit einer OH-Zahl von 165 und  
4,00 g Dibutylzinndilaurat

15

Unter einem leichten Stickstoffstrom wurde rasch auf 120°C aufgeheizt. Dann wurde innerhalb von 6 Stunden die Temperatur allmählich auf 190°C erhöht und das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.

Es resultierte ein viskoses Harz mit einer Säurezahl von 18 und Viskositäten 20 von 12300 mPas bei 50°C, 9350 mPas bei 75°C und 1470 mPas bei 100°C.

## Beispiel 2

25 Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren und eine Monocarbonsäure der Formel (VII) hergestellt. Die Veresterung erfolgte wie bei Beispiell aber mit

1300,00 g Polyetherpolyol auf Basis von Propylenoxyd mit einem OH-Äquivalentgewicht von 253

30

Es resultierte ein viskoses Harz mit einer Säurezahl von 24 und Viskositäten von 2880 mPas bei 50°C und 570 mPas bei 75°C.

### Beispiel 3

5

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren und eine Monocarbonsäure der Formel (VII) hergestellt. Die Veresterung erfolgte wie bei Beispiell aber mit

5820,00 g Polyetherpolyol auf Basis von Glycerin, Propylenoxyd und  
10 Ethylenoxyd mit einer OH-Zahl von 48

Es resultierte eine niedrigviskose Flüssigkeit mit einer Säurezahl von 31 und Viskositäten von 1380 mPas bei 25°C und 249 mPas bei 50°C.

### 15 Beispiel 4

In einem Rührkolben mit Stickstoffspülung wurden

497,2 g der Monocarbonsäure aus den obigen Beispielen  
20 (FormelVII)

376,0 g Epoxydharz auf Basis Bisphenol A  
(kommerzielles Araldit<sup>R</sup> GY 2600, Ciba-Geigy)

0,8 g Triphenylphosphin und

0,8 g Hydrochinon

25

bei Raumtemperatur gemischt und dann aufgeheizt. Ab 110°C wurde eine exotherme Reaktion beobachtet, der Temperaturanstieg wurde durch Kühlung auf 144°C begrenzt, und bei 130°C noch 3 Stunden weitergerührt. Die resultierende Harzschmelze wurde auf eine Aluminiumfolie ausgegossen und

erstarrt nach dem Abkühlen zu einem harten Harz mit einem Erweichungspunkt von 142°C.

Prüfung der gemäß den Beispielen 1 bis 4 hergestellten Produkte auf Här-  
5 barkeit

Die gemäß den Beispielen 1 bis 3 erhaltenen Produkte wurden auf 60°C erwärmt und im Verhältnis 70:30 mit gemäß Beispiel 4 erhaltenem Produkt verrührt. Diese Mischungen sind bei Raumtemperatur gut fließend und haben  
10 bei 50°C folgende Viskositäten:

	70 Teile	30 Teile	Viskosität:
	Produkt von Beispiel 1	+ Produkt von Beispiel 4	17800 mPas
15	Produkt von Beispiel 2	+ Produkt von Beispiel 4	4200 mPas
	Produkt von Beispiel 3	+ Produkt von Beispiel 4	2350 mPas

Proben dieser Mischungen wurden mit 4 % t.-Butylperbenzoat und 3% Benzophenon, bezogen auf die Gesamtmenge, katalysiert. Dann wurde jeweils  
20 soviel in einen tiefen Blechdeckel gegossen, daß dieser ca. 2 cm hoch gefüllt war. Die Blechdeckel wurden dann auf einer Heizplatte bei 50°C mit einer Quecksilbermitteldrucklampe mit einer Energie von 80 mW/cm<sup>2</sup> für 60 Sekunden bestrahlt. Dabei bildete sich eine leicht klebrige Haut von ca. 0,3  
25 mm Dicke, unter der die Hauptmasse noch flüssig war. Die Blechdeckel wurden dann in einem Ofen bei 140°C 4 Stunden getempert. Nach dem Abkühlen wurden kompakt durchgehärtete Harzblöcke erhalten.



Proben der katalysierten, gebrauchsfertigen Mischungen wurden bei 40°C 48 Stunden gelagert. Danach hat sich weder ihre Viskosität noch ihr Härteverhalten geändert.

- 5 Weitere Proben der Mischungen wurden gemischt mit 4 % Methylisobutylketonperoxid, 2 % Kobaltoctoat (1-%ig in Toluol) und 3 % Benzophenon. Von diesen Mischungen wurden jeweils soviel in einen tiefen Blechdeckel gegossen, daß dieser ca. 2 cm hoch gefüllt war. Die Blechdeckel wurden dann bei Raumtemperatur mit 80 mW/cm<sup>2</sup> mit einer Quecksilbermitteldruck-
- 10 lampe für 60 Sekunden bestrahlt. Dabei bildete sich eine klebrige Haut von ca. 0,3 mm Dicke, unter der die Hauptmasse noch flüssig war. Die Blechdeckel wurden dann bei Raumtemperatur (ca. 25°C) gelagert. Nach 20 Stunden wurden kompakt durchgehärtete Harzblöcke erhalten. Die Versuche ohne Bestrahlung zeigen die Möglichkeit der Kalthärtung der erfindungs-
- 15 gemäßen Stoffe.

Von den unkatalysierten Mischungen wurden mit einer Rakel Filme von ca. 30 - 60 µm auf gereinigte Stahlbleche aufgezogen und im Ofen bei 160°C für 30 Minuten eingebrannt. Es resultierten harte, biegeelastische, gut

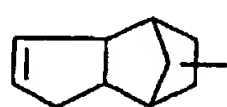
20 haftende Filme.

5

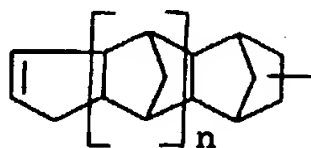
**Patentansprüche**

1. Polyfunktionell reaktive polymere Stoffe, die mindestens zweimal im Molekül Struktureinheiten der allgemeinen Formeln(I) und/oder (II)

10



(I)



(II)

 $n = 1 \text{ bis } 10$ 

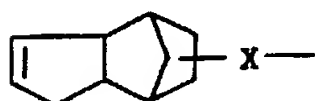
15

aufweisen und deren Polymerhauptkettenverknüpfungen C-C-Bindungen, Etherbindungen, Urethanbindungen, Amidbindungen, Ketonbindungen oder Kombinationen dieser Bindungen sind.

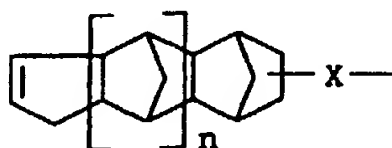
20

2. Polyfunktionell reaktive polymere Stoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) über Brückenglieder -X- entsprechend den Formeln (III) und/oder (IV)

25



(III)

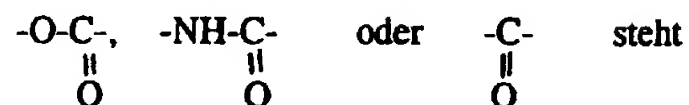


(IV)

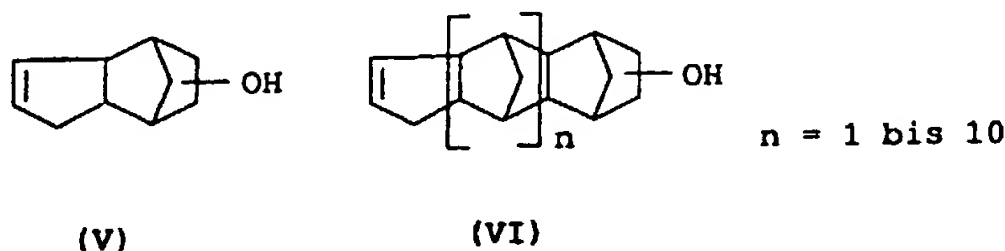
 $n = 1 \text{ bis } 10$ 

30

an die Polymerhauptkette gebunden sind, wobei -X- für Sauerstoff,

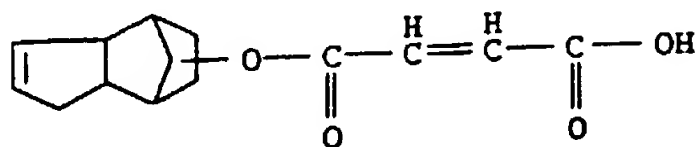


3. Polymere Stoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
 10 die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) als  
 Umsetzungsprodukte von Verbindungen der Formeln (V) und/oder (VI)

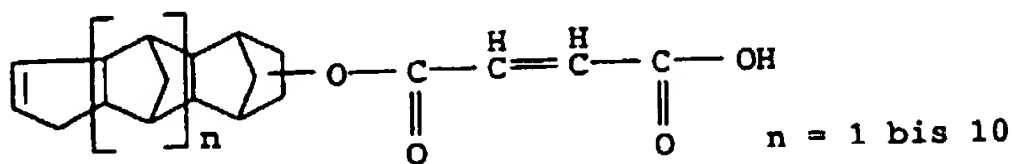


mit polymeren Stoffen, die gegenüber Hydroxylgruppen reaktive Grup-  
 20 pierungen tragen, in die polymeren Stoffe eingebaut sind.

4. Polymere Stoffe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie  
 erhältlich sind als Umsetzungsprodukte von Verbindungen der Formeln  
 (V) und/oder (VI) mit Polymeren, die Carboxylgruppen, Isocyanatgrup-  
 25 pen, Epoxydgruppen oder Hydroxylgruppen aufweisen.
5. Polymere Stoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
 die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) als  
 Umsetzungsprodukte von Verbindungen der Formeln (VII) und/oder  
 30 (VIII)



(VII)



(VIII)

mit polymeren Stoffen, die gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen tragen, in die polymeren Stoffe eingebaut sind.

6. Polymere Stoffe nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind als Umsetzungsprodukte von Verbindungen der Formeln (VII) und/oder (VIII) mit Polymeren, die als gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen Isocyanat-, Epoxid-, Hydroxyl- und/oder Aminogruppen aufweisen.

7. Verwendung der polyfunktionell reaktiven polymeren Stoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, für sich allein oder in Kombination mit anderen Bindemitteln als Lackbindemittel, für Überzugsmassen, zur Herstellung kompakter oder zelliger, verstärkter oder unverstärkter Formstoffe, Vergußmassen, Elektroisoliermassen, tageslichthärter Straßemarkierungsfarben, Dicht- und Überzugsmittel, Druckfarbenbindemittel,

Klebstoffe oder als Bindemittel für geordnete und ungeordnete Faservliese aus organischen oder anorganischen Materialien.